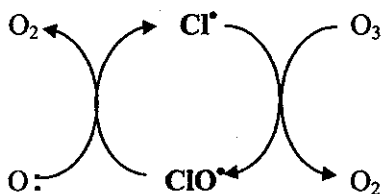
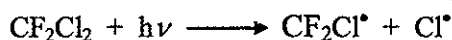
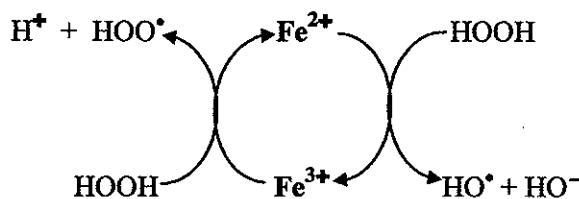
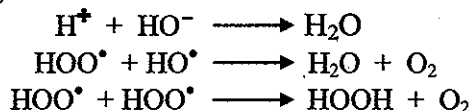


Katalytický rozklad ozonu

Cyklus katalytického rozkladu ozonu radikály Cl^\bullet v horních vrstvách atmosféry, kde je přítomen atomární kyslík O^\bullet : vznikající fotolýzou molekul O_2 . Protože ozon tam vzniká reakcí: $\text{O}_2 + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{O}_3$, je tímto rozkladem zároveň inhibována jeho tvorba. Katalyzující radikály Cl^\bullet vznikají rovněž fotolýzou freonů, např.:

**Katalytický rozklad peroxidu vodíku**

Cyklus katalytického rozkladu peroxidu vodíku ionty železa na vodu a kyslík. Rozklad završují následující reakce:

**1.3 REAKČNÍ RYCHLOST A RYCHLOSTNÍ ROVNICE**

RYCHLOST KONVERZE A RYCHLOST CHEMICKÉ REAKCE. Mějme soustavu, v níž probíhá chemická reakce popsaná obecnou stechiometrickou rovnicí: $\sum_B \nu_B B = 0$. Rychlost změny složení této soustavy v důsledku probíhající reakce můžeme vždy charakterizovat extenzivní veličinou nazývanou RYCHLOST KONVERZE* (*rate of conversion* nebo *conversion rate*), ξ' , definovanou jako rychlost změny rozsahu dané reakce:

$$\xi' = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \quad \text{jednotka: mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1-1)$$

Nemění-li se při reakci objem reakční soustavy, $V = \text{konst.}$, což je přibližně splněno při většině laboratorních chemicko-kinetických experimentů, charakterizujeme rychlost změn složení soustavy intenzivní veličinou nazývanou RYCHLOST REAKCE (*rate of reaction* nebo *reaction rate*), symbol ν nebo r , definovanou jako rychlost konverze v jednotkovém objemu reakční směsi:

$$\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (\text{jednotka: mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1-2)$$

* Termín dle doporučení IUPAC: *Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell, Oxford, 1992. Dříve se pro ξ' rovněž používal termín reakční rychlost a veličina ν byla nazývána reakční rychlost při konstantním objemu reakční směsi.

Pozor! V jednotkách veličin ξ' a v se jedná o **mol základních reakčních obrátů**, nikoliv o mol částic zvoleného reaktantu nebo produktu! Obě rychlosti jsou veličiny charakterizující danou reakci, nikoliv veličiny charakterizující reaktant či produkt!

Příklad. Rychlost konverze a reakční rychlost syntézy amoniaku z prvků jsou definovány vztahy:



$$\xi' = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt}$$

$$v = -\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt}$$

Hodnoty veličin ξ' a v nezávisí na volbě reaktantu či produktu tehdy a jen tehdy, je-li koncentrace meziproductů v reakční směsi zanedbatelná vůči koncentraci libovolného reaktantu či produktu!

RYCHLOSTNÍ ROVNICE (*rate law*) dané reakce je matematický vztah mezi rychlostí reakce a složením reakční směsi. Rychlostní rovnice explicitně nepopisuje závislost reakční rychlosti na teplotě a tlaku reakční směsi, ani její závislost na fyzikálně-chemických parametrech reakčního prostředí.

$$v = f(c_A, c_B, \dots, c_P, c_Q, \dots, c_{\text{katal.}}, c_{\text{inhib.}}, \dots)$$

Rychlostní rovnici elementární reakce lze odvodit přímo z její stechiometrické rovnice. Platí, že rychlost elementární reakce je přímo úměrná součinu koncentrací reaktantů:

elementární reakce	její rychlostní rovnice
$\text{CH}_3\text{-C}^*\text{=O}^* \longrightarrow \text{CH}_3^* + \text{CO}$	$v = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{-C}^*\text{=O}^*]$
$\text{CH}_3^* + \text{CH}_3^* \xrightarrow{k_2 \cdot [\text{CH}_3^*]^2} (\text{CH}_3\text{-CH}_3)^*$	$v = k_2 \cdot [\text{CH}_3^*] \cdot [\text{CH}_3^*] =$
$\text{H}^* + \text{H}^* + \text{M} \xrightarrow{k_3 \cdot [\text{H}^*]^2 \cdot [\text{M}]} \text{H}_2 + \text{M}^*$	$v = k_3 \cdot [\text{H}^*] \cdot [\text{H}^*] \cdot [\text{M}] =$
$\text{A} + \text{B} + \text{C} \longrightarrow \text{produkty}$ (obecně)	$v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] \cdot [\text{C}]$

Koeficienty úměrnosti figurující v rychlostních rovnicích chemických reakcí, k_1 , k_2 , k_3 a k , jsou **rychlostní konstanty** (*rate constants*) příslušných elementárních reakcí.

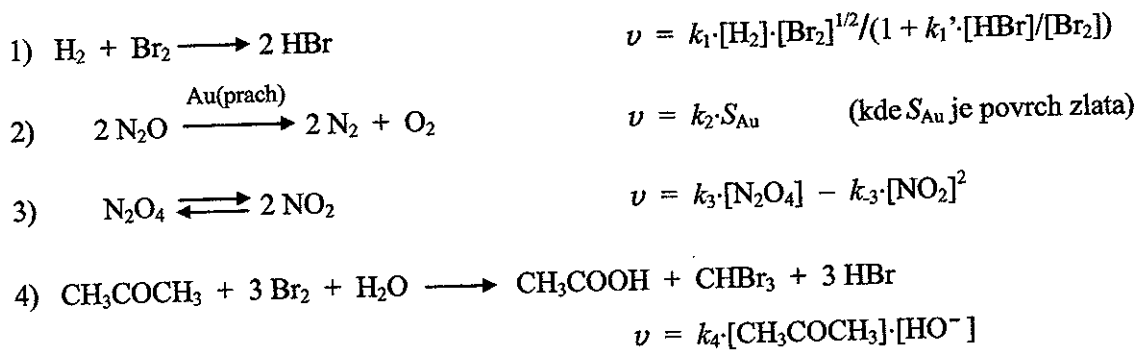
Právě v nich je skryta závislost rychlostí elementárních reakcí na teplotě, tlaku a charakteristikách reakčního prostředí. Výpočty hodnot rychlostních konstant ze struktury reaktantů jsou předmětem teorie elementárních reakcí.

RYCHLOSTNÍ ROVNICE SLOŽITÉ REAKCE NELZE přímo odvodit z její úhrnné stechiometrické rovnice! Stechiometrická rovnice popisuje pouze kvalitativní změnu stavu dané soustavy, nikoliv však cestu, kterou se tato změna uskutečňuje – reakční mechanismus. Těchto cest může být mnoho (např. nekatalyzovaná reakce, kyselá katalyzovaná reakce, enzymově katalyzovaná reakce atd.) a každé z nich bude odpovídat jiná rychlostní rovnice a jiná výsledná reakční rychlost.¹ Např. esterifikace kyseliny octové ethanolom: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, může probíhat jako nekatalyzovaná reakce nebo jako reakce katalyzovaná silnou kyselinou HA. Rychlosti i rychlostní rovnice těchto reakcí se liší:

$$\begin{array}{ll} v_{\text{nekat}} = k_{\text{nekat}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]^2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] & \text{nekatalyzovaná reakce} \\ v_{\text{kat}} = k_{\text{kat}} \cdot [\text{HA}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] & \text{katalyzovaná reakce} \end{array}$$

Rychlostní rovnici úhrnné neelementární reakce lze odvodit jen tehdy, je-li známý její konkrétní reakční mechanismus, a to jako řešení soustavy rychlostních rovnic dílčích elementárních reakcí (viz Kap. 2). Získaná rychlostní rovnice ovšem platí pouze pro danou reakční cestu (*reaction path*), tj. pro daný reakční mechanismus.

Obecně platí, že složitost výsledné rychlostní rovnice úhrnné reakce není v korelaci se složitostí její rovnice stechiometrické, jak je zřejmé z následujících příkladů:



REAKČNÍ ŘÁDY. Kinetiku chemických reakcí probíhajících v soustavách, jejichž složení je dostatečně vzdálené od rovnovážného stavu, lze velmi často popsat rychlostní rovnicí ve tvaru:

$$v = k_{\text{exp}} \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta \cdot [\text{C}]^\gamma \cdot \dots$$

¹Paralela - změna stavu soustavy v termodynamice. Znalost počátečního a konečného stavu soustavy (analogie stechiometrické rovnice) neposkytuje informaci o způsobu a rychlosti uskutečnění této změny, ani o tom, jaká práce bude během této změny vykonána a jaké teplo se při tom uvolní.

kde k_{exp} je experimentální rychlostní konstanta úhrnné reakce. Má-li rychlostní rovnice tento tvar, pak exponenty α , β a γ jsou **dílčí reakční řády reakce** (*partial order of reaction*) odpovídajících složek reakční směsi. Součet dílčích reakčních řádů je **celkový řád reakce** (*order of reaction*) ρ :

$$\rho = \alpha + \beta + \gamma$$

Reakční řád je v podstatě empirická veličina, definovaná pouze pro reakce, které lze kineticky charakterizovat výše uvedenou rychlostní rovnicí! To je splněno v prvé řadě pro **elementární reakce, jejichž řád je roven jejich molekularitě!** Tato rovnost je někdy uváděna jako tzv. van't Hoffovo kritérium, jehož splnění je nutnou (nikoli však postačující!) podmínkou pro to, aby studovaná reakce vůbec mohla být považována za potenciálně elementární reakci.

Vyskytuje-li se v rychlostní rovnici součet nebo rozdíl libovolných členů, není pro danou reakci reakční řád definován - to je případ reakcí 1) a 3) z předcházejících příkladů. Pro reakci 2) je reakční řád $\rho = 0$ a pro reakci 4) je $\rho = 2$. Pro nekatalyzovanou esterifikaci (viz příklady) je dílčí reakční řád vůči CH_3COOH roven 2, vůči $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ je roven 1 a celkový řád reakce $\rho = 3$. Pro esterifikaci katalyzovanou silnou kyselinou HA jsou dílčí reakční řády jednotkové a celkový řád reakce $\rho = 3$. Protože však analytická koncentrace **katalyzující kyseliny HA v soustavě se v průběhu reakce nemění, je konstantní, může být zahrnuta do experimentální rychlostní konstanty: $k'_{\text{kat}} = k_{\text{kat}}[\text{HA}]$.** Katalyzovaná esterifikace pak bývá označována jako reakce 2. řádu, protože ji popisuje rychlostní rovnice:

$$v_{\text{kat}} = k'_{\text{kat}}[\text{CH}_3\text{COOH}]\cdot[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}].$$

Jelikož jen málo chemických reakcí je prostudováno skutečně detailně, je běžným jevem, že zjištěné experimentální rychlostní konstanty zahrnují nejen rychlostní konstanty elementárních reakcí, ale i koncentrace různých látek obsažených v reakční soustavě.